

(51)

Int. Cl.:

A 248

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 79 c. 1

(10)

Offenlegungsschrift 1517 334

(11)

Aktenzeichen: P 15 17 334.9 (T 24820)

(21)

Anmeldetag: 3. Oktober 1963

(22)

Offenlegungstag: 8. Januar 1970

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zur Behandlung getrockneter Blätter von Blattgemüsen und -pflanzen außer Tabak

(61)

Zusatz zu:

—

(62)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Bravo Smokes Inc., Dallas, Tex. (V. St. A.)

Vertreter:

Schalk, Dr. Walter; Wirth, Dipl.-Ing. Peter;
Dannenberg, Dipl.-Ing. Gerda E. M.; Schmied-Kowarzik, Dr. Volker;
Weinhold, Dipl.-Chem. Dr. Peter; Patentanwälte, 6000 Frankfurt

(72)

Als Erfinder benannt:

Torigian, Puzant C., Floral Park, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 17. 7. 1968

DT 1517 334

ORIGINAL INSPECTED

12.69 909 882 676

7 80

DR. W. SCHALK · DIPLO.-ING. P. WIRTH · DIPLO.-ING. G. DANNENBERG

DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD

6 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STR. 39P. 15 17 334. 9
27. Dezember 1968
Wd/B

Puzant C. Torigian
56 Miller Avenue
Floral Park, N.Y. / USA

Verfahren zur Behandlung getrockneter Blätter von Blattgemüsen und -pflanzen außer Tabak.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Behandlung von Gemüsen und anderen Blattpflanzen zur Verleihung, Abänderung und Entwicklung gewünschter Eigenschaften bezüglich Geschmack, Geruch, Farbe und Aussehen, wodurch deren Verwendungsmöglichkeiten erweitert werden, und auf Produkte aus einer solchen Behandlung.

Die vorliegende Erfindung schafft ein Verfahren zur Behandlung getrockneter Blätter von Blattgemüsen und -pflanzen außer Tabak zur Herstellung nicht giftiger Produkte mit verringertem Teer- und Harzgehalt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die enzymatischen, natürlichen Reaktionen in den Blättern unter gegebenen Temperatur-, pH- und Feuchtigkeitsbedingungen zur Entwicklung eines angenehmen Geschmacks beschleunigt, die Enzym zerstört und die Blätter dann einer weiteren spezifischen enzymatischen Hydrolyse unterworfen werden, indem man ihnen eine enzymhaltige Lösung eines proteolytischen Enzyms zufügt und die enzymatische

909882/0676

Neue Unterlagen (Art 7 §1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4.9)

BAD ORIGINAL

- 2 -

tische Hydrolyse fortsetzt, bis die Blätter das Aussehen von Rauchtabak annehmen.

Das Produkt kann in blattartiger Form für Zigarren oder Deckblätter, in geschnittener Form für Zigaretten oder Pfeifen, in Plättchen- oder Tablettenform zum Kauen in der Art von Kau-tabak oder Kaugummi oder in pulverisierter Form zur Verwendung wie Schnupftabak hergestellt werden.

Die enzymhaltige Lösung wird vorzugsweise auf einem pH-Wert von 3 bis 8 gehalten, was von verwendeten Enzymen und den gewünschten Eigenschaften abhängt; ein pH-Wert von 4 bis 5 hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

Die Temperatur der enzymhaltigen Lösung wird vorzugsweise zwischen 25-45° gehalten, und die Behandlungszeit sollte zweckmäßig nicht über 12 Stunden betragen.

Bevor man die zu behandelnden Blätter der enzymhaltigen Lösung aussetzt, werden sie vorzugsweise in einer geschlossenen Umgebung bei erhöhter Temperatur in einer feuchten, schwefel-dioxydhaltigen Atmosphäre behandelt. Als besonders vorteilhaft wurde gefunden, die Blätter in einer geschlossenen Umgebung bei einer Temperatur von 25-40° in einer Atmosphäre mit einer relativen Feuchtigkeit von 60-90 %, die längstens alle 2 Minuten ausgetauscht wird, zu behandeln, bis sie die physikalischen Eigenschaften von getrockneten bzw. gereiften ("cured")

909882/0676

BAD ORIGINAL

Tabakblättern annehmen, worauf bei Entzug des Schwefeldioxids aus der Atmosphäre die relative Feuchtigkeit vorzugsweise unter 60 % verringert und die Temperatur auf 90-120° erhöht wird. Beim Verringern der Feuchtigkeit, Weglassen des Schwefeldioxyds und Erhöhen der Temperatur der Atmosphäre, sollte die Atmosphäre häufiger ersetzt werden.

Nachdem die in obiger Weise behandelten Blätter der enzymhaltigen Lösung unterworfen worden sind, können die Blätter zur Entfernung von löslichem Material gewaschen und in jede geeignete Form, vorzugsweise in zerkleinerte, tabakähnliche Teile mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10-15 %, umgewandelt werden.

Eigene Ausgangsmaterialien für die vorliegende Erfindung umfassen u.a. die Blätter von Salat, Mais, Kartoffeln, Erdnuß und Spinat, d.h. Gemüseblätter und Mischungen derselben in allen Verhältnissen.

Für die enzymhaltige Lösung können viele Enzyme verwendet werden, insbesondere proteolytische Enzyme, durch welche bestimmte enzymatische Hydrolysen erfolgen. Diese Enzyme werden Hydrolasen genannt, da sie die Hydrolyse regeln; sie sind Proteine oder proteinartig. Das proteolytische Enzym kann natürlichen Ursprungs sein, wie z.B. Papain, es kann pflanzlichen oder tierischen Ursprungs sein, wie z.B. Pepsin, oder aus bak-

- 4 -

teriologischen oder Pilzkulturen hergestellt werden. Es sind Produkte mit standardisierten Potenzen im Handel erhältlich, wie z.B. "Prolase 300" oder "MT 7820" der Wallerstein Division der Baxter Laboratories, die erfindungsgemäß geeignet sind. Alle derartigen Enzyme eignen sich zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die enzymhaltige Lösung enthält auch eine geringe Menge eines oder mehrerer Konservierungsmittel, wie z.B. Methyl- und/oder Propylparaben in einer Menge von je etwa 0,02 %. Zwecks Abänderung von Geschmack und Geruch werden eine oder mehrere weitere Behandlungen mit anderen spezifischen Enzymen, wie amylolytische Enzyme ("Mylose 100") oder lipolytische Enzyme (Lipase) angewendet, wobei die Unterschiede im pH-Wert unterschiedliche Hydrolyseprodukte liefern.

Das Substrat, d.h. das behandelte Material, variiert in einer physikalischen Form und daher auch in der abschließenden Behandlung. Liegt es nach der Behandlung noch in Blattform vor, so kann es als solches verwendet werden; wenn die Behandlung /Blattstücke oder -teilchen liefert, so können sie mittels Bindemitteln, wie Stärke oder gebleichtes Sojamehl, wieder zusammengesetzt und durch eine Maschine zur Papierherstellung (Fourdrinier) zwecks Herstellung von Blättern, Streifen oder Rollen geführt und dann, wie erforderlich, geschnitten oder zerkleinert werden, was vom gewünschten Endprodukt und seiner Verwendung abhängt. Die Produkte können geräucht werden und sind durch einen angenehmen, milden Geschmack und Geruch der erhaltenen Verbrennungs-

909882/0676

BAD ORIGINAL

- 5 -

produkte gek nnz ichnet.. Die Produkte verbrennen vollständiger als getrockneter Tabak und sind weniger giftig und schädlich, was den Effekt des Rauchens ohne einige der Nachteile von Rauchtabak ergibt.

Erfindungsgemäß kann der pH-Wert während der enzymischen Hydrolyse durch SO_2 oder NH_3 geregelt werden.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

10 kg Kopfsalat (Var. "Iceberg" oder "Simpson") oder andere ausgewählte Gemüseblätter wurden von den dicken Mittelrippen befreit und in Stapeln von je 4-6 Blättern übereinander gelegt. Diese Stapel wurden in einen geeigneten, mit Vorrichtungen zur Regulierung der Atmosphäre im Behälter versehenen Behälter gegeben. Der Behälter hat eine solche Größe, daß die Blätter nicht mehr als etwa 25 % des Raumvolumens einnehmen. Die in den Behälter eingeführte, 250 Teile pro Mill. oder weniger SO_2 enthaltende Atmosphäre wurde auf eine Feuchtigkeit von 75 % und eine Temperatur zwischen 25-30° eingestellt. Diese Atmosphäre ging mit einer solchen Geschwindigkeit durch den Behälter, daß die gesamte Atmosphäre desselben etwa alle 10 Minuten oder weniger ersetzt oder ausgetauscht wurde. Der Behälter wurde im wesentlichen unter Lichtabschluß gehalten, und das Verfahren wurde fortgesetzt, bis nach zeitweiliger Untersuchung die Blätter eine getrocknete Tabakblätter ähnliche Farbe und Textur an-

909882/0676

BAD ORIGINAL

- 6 -

nehmen, was höchstens etwa 4-5 Tage erfordert. Anschließend wird die Atmosphäre im Behälter auf eine Feuchtigkeit von 60 % und eine Temperatur von 40° molifiziert, wobei die Atmosphäre im Behälter mit erhöhter Geschwindigkeit ersetzt wird, so daß alle 2-5 Minuten ein volliger Austausch stattfindet. Die Temperatur wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 1° pro Minute bis auf 120° erhöht, wobei eine Feuchtigkeit von 60 % aufrechterhalten wird. Dann wird die Temperatur auf Zimmertemperatur absinken gelassen. Die nächste Verfahrensstufe wurde wie folgt durchgeführt:

A. Die getrockneten Blätter wurden zerstoßen und mit Wasser, das 45° entmineralisiert war und 0,02 % Methylparaben USP, 0,018% Propylparaben und Papain enthielt, aufgeschlämmt. Der pH-Wert wurde auf etwa 7 eingestellt und aufrechterhalten, wobei eine Korrektur erfolgte, wenn er auf etwa 6 oder weniger abfiel. Die optimale Enzymmenge betrug etwa 0,05 % oder etwas mehr. Die enzymatische Reaktion wurde fortdauern gelassen, bis eine weitere Reaktion vernachlässigbar war, was bis zur Beendigung bis etwa 12 Stunden dauerte. Dann wurde die Flüssigkeit abgegossen und das Substrat zur Entfernung unerwünschter Hydrolyseprodukte einige Mal erneut mit entmineralisiertem Wasser suspendiert. Das Verfahren wurde unter Verwendung von 0,01 % eines Enzyms vom Amylasetyp bei einem pH-Wert von 7 wiederholt. Gewöhnlich ist keine weitere Einstellung des pH-Wertes notwendig, und die Reaktion hört in etwa 8 Stunden bei 45° auf. Wenn die Hydrolyseprodukte unerwünscht sind, wird das Substrat nochmals

BAD ORIGINAL

909882/0676

einige Mal gewaschen und dann unter Verwendung geeigneter Bindemittel, wie Stärke oder gebleichtes Sojamehl zu "Papier" verarbeitet und durch eine Papierherstellungsvorrichtung (Fourdrinier) auf eine Dicke von 0,1 mm oder mehr laufen gelassen. Das "Papier" wurde zerkleinert und in ähnlicher Weise wie beim Abstimmen von gewöhnlichem Tabak mit Tabakaroma besprüht, worauf Befeuchtungsmittel und Nitrate zur Verleihung der gewünschten Eigenschaften zugefügt wurden.

B. Sind die ursprünglichen Blätter verhältnismäßig groß und besitzen sie eine genügende Wellung ("curling") und "bodying"-Eigenschaften, was für Salatblätter, jedoch nicht für Erdnußblätter oder Maisblätter zutrifft, so werden sie in der obigen Reihenfolge in dieselben enzymhaltigen Lösungen eingetaucht und in ähnlicher Weise gewaschen. Dann werden die Blätter trocknen gelassen, bis ihr Feuchtigkeitsgehalt auf 8-10 % verringert ist; dann werden sie mit einer Lösung überzogen, die aus dem gleichen Gewicht bis etwa dem Doppelten des Gewichtes der Blätter aus Wasser, etwa 3 % Glycerin, etwa 0,1 % Zitronensäure, etwa 0,1 % Akaziengum, 0,005 % Methylparaben, 0,2 % Ahornzucker, etwa 1 % Natriumnitrat, 5 % 70-%igem Sorbo und etwa 3 % Kleehonig besteht. Die Mischung wird über Nacht weichen gelassen und dann bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt der behandelten Blätter von etwa 15 % getrocknet, worauf die Blätter in jeder geeigneten Weise zerkleinert werden. Dieses Produkt wird dann weiter bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 10 % getrocknet und mit einer 0,005 % Menthol enthaltenden Äthanollösung als letztes Sprühmaterial

besprüht. Das Produkt ist in diesem Zustand für eine übliche Zigaretten-herstellung fertig.

B e i s p i e l 2

Eine bestimmte Menge von Salat-, Spinat-, Erdnuß-, Kartoffel- oder Maisblättern wurde wie oben in einem Behälter einer solchen Größe gegeben, daß die Blätter etwa 25 % des Behältervolumens einnahmen. Wie oben bereits angegeben, ist der Behälter mit geeigneten Regelvorrichtungen für Temperatur, Feuchtigkeit und Austausch der Atmosphäre sowie zum Ausschluß von Licht mit für die Blätter schädlichen Wellenlängen, wie z.B. UV- oder Infrarot-Licht, versehen. Die relative Feuchtigkeit wird zwischen 60-90 % und die Temperatur zwischen 25-40° gehalten. Eine geringe Menge Ammoniak (etwa 0,05 %) wird in die Atmosphäre im Behälter eingeführt und diese mindestens alle 20 Minuten ersetzt. Diese Bedingungen wurden aufrechterhalten, bis die Blätter hinsichtlich Textur, Geruch, Geschmack und Feuchtigkeitsgehalt das allgemeine Aussehen von getrocknetem Tabak annahmen, worauf die umgebende Atmosphäre so abgeändert wurde, daß eine Entwässerung und/oder ein Ausdorren durch langsames Verringern der relativen Feuchtigkeit auf unter 60 % bei allmählicher Temperaturerhöhung auf 90-120° erzielt wird, wobei die Atmosphäre im Behälter schneller ersetzt wird, bis ein volliger Austausch alle 2-5 Minuten erfolgt. Dieses Verfahren wurde dann abgebrochen und das Produkt sich auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Das Produkt wurde

END ORIGINAL

909882/0676

entweder ganz gelassen oder fein vermahlen, worauf es durch Zugabe zu einer enzymhaltigen Lösung, die irgendwelche der o-bigen Enzyme oder Enzymarten enthält, einer enzymatischen Hydrolyse unterworfen wird, wobei die enzymhaltige Lösung auf einem pH-Wert von 4-5 und die Temperatur etwa 12 Stunden auf 25-40° gehalten wird. Zur Entfernung unerwünschter löslicher Materialien wurde dieses Substrat dann einige Mal gewaschen. War das Material in Form ganzer Blätter gelassen, so wurde es bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 10-15 % getrocknet und die Blätter dann zerkleinert. Lag das Material in vermahlener Form vor, so konnte es in jeder bekannten oder geeigneten Weise oder Vorrichtung zur Papierherstellung zu kontinuierlichen Blättern oder Streifen verarbeitet und dann aromatisiert, geschnitten und der Feuchtigkeitsgehalt auf 10-15 % eingestellt werden. Das geschnittene Material wurde wie Tabak mit Befeuchtungsmitteln und Mitteln zum Aromatisieren und Färben zwecks Herstellung eines rauchbaren Produktes behandelt.

RAD ORIGINAL

909882/0676

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung g trockneter Blätter von Blattmüssen und -pflanzen außer Tabak zur Herstellung eines nicht-giftigen Produktes, das tabakähnlich und wie dieser verwendbar ist und Verbrennungsprodukte mit verringertem Teer- und Harzgehalt liefert, dadurch gekennzeichnet, daß die natürlichen enzymatischen Reaktionen in den Blättern ^{unter} geregelten Bedingungen von Temperatur, pH-Wert und Feuchtigkeit zur Entwicklung eines angenehmen Aromas beschleunigt, die Enzyme zerstört und die Blätter dann einer weiteren spezifischen enzymatischen Hydrolyse unterworfen werden, indem man sie einer enzymhaltigen Lösung eines proteolytischen Enzyms zufügt und die enzymatische Hydrolyse fortsetzt, bis die Blätter das Aussehen von Rauchtabak annehmen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die enzymhaltige Lösung auf einem pH-Wert von 4-5 und bei einer Temperatur von etwa 25-45° für die Dauer von bis zu etwa 12 Stunden gehalten wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Blätter, bevor sie mit der enzymhaltigen Lösung behandelt werden, bei erhöhter Temperatur in einer abgeschlossenen Umgebung einer Schwefeldioxyd enthaltenden, feuchten Atmosphäre ausgesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Blätter bei einer Temperatur von 25-40° in einer Atmosphäre

909882/0676

Neue Unterlagen (Art 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsges. v. 4.9.1)

M

- 8 -

mit einer relativen Feuchtigkeit von 60-90 % behandelt werden, wobei die Atmosphäre längstens alle 20 Minuten ausgetauscht wird, bis sie die physikalischen Eigenschaften getrockneter Tabakblätter annehmen, worauf die relative Feuchtigkeit der Atmosphäre vorzugsweise auf unter 60 % verringert wird, wobei die Temperatur auf 90-120° erhöht und kein Schwefeldioxyd in der Atmosphäre mehr mitverwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Blätter nach Behandlung mit der enzymhaltigen Lösung zur Entfernung löslicher Materialien gewaschen und in die gewünschte Form umgewandelt werden, wobei die Blätter einen Feuchtigkeitsgehalt von 10-15 % besitzen.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Blätter diejenigen von Salat, Mais, Kartoffeln, Erdnuß oder Spinat oder Mischungen derselben verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Enzym für die enzymatische Hydrolyse Papain verwendet wird und die enzymhaltige Lösung das Enzym in einer Menge von etwa 1 %, bezogen auf das Gewicht der Blätter, enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Regelung des pH-Wertes während der enzymatischen Hydrolyse SO₂ oder NH₃ verwendet wird.

909882/0676

BAD ORIGINAL

- 2 -
A2

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,
daß die enzymatisch hydrolysierten Blätter einer zweiten
enzymatischen Hydrolyse mit einem amylolytischen oder ei-
nem lypolytischen Enzym unterworfen werden.

10. Rauchwaren, vorzugsweise Zigarren, Zigaretten und Pfeifen-
tabak aus Blattgemüsen und -pflanzen, die hergestellt wurden,
indem man die Blätter geregelten Bedingungen von Temperatur,
pH-Wert und Feuchtigkeit unterwirft, worauf man die Enzyme
zerstört und die Blätter dann mit einer enzymhaltigen Lö-
sung eines proteolytischen Enzyms bei einem pH-Wert von 4 - 5
und einer Temperatur von etwa 25 - 45°C für die Dauer bis zu
etwa 12 Stunden hydrolytisch behandelt, bis die Blätter das
Aussehen von Rauchtabak annehmen.

Der Patentanwalt

W. Weim

BAD ORIGINAL

909882/0676

THIS PAGE BLANK (USPTO)